

GAS-DECREASING AGENT FOR RESIN AND RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

Publication number: JP9118774

Publication date: 1997-05-06

Inventor: HARADA ATSUSHI; INAGAKI KINYA

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- International: **C01B33/26; C08K3/34; C08L27/04; C08L101/04;
C01B33/00; C08K3/00; C08L27/00; C08L101/00;**
(IPC1-7): C08K3/34; C01B33/26; C08L27/04;
C08L101/04

- European:

Application number: JP19950278656 19951026

Priority number(s): JP19950278656 19951026

Report a data error here

Abstract of JP9118774

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a gas-decreasing agent which decreases gases formed when it is heated or burned even when it is added in such a small amount as not to detrimental to the properties of resin by using a specified aluminosilicate. **SOLUTION:** This gas-decreasing agent for resins has a chemical composition represented by the formula: $mM_2/x O \cdot hMe_2 O_y \cdot nAl_2 O_3 \cdot pSiO_2$ (wherein (x) and (y) are the valences of elements M and Me, respectively; M is a group IA or IIA element; Me is a IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIII, IB or IIB element; $(m) \times (x) + (h) \times (y) = 0.01-5.00$; and (n) is 0.25-20.00), has a rate of the volume of pores of diameters of 0.1-10 μm to that of pores of diameters of 0.06-100 μm of 60% or above when measured by the mercury porosimetry and is x-ray crystallographically amorphous.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-118774

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/34	K G N		C 0 8 K 3/34	K G N
C 0 1 B 33/26			C 0 1 B 33/26	
C 0 8 L 27/04			C 0 8 L 27/04	
101/04			101/04	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

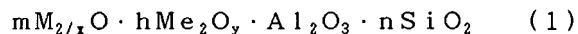
(21) 出願番号	特願平7-278656	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成7年(1995)10月26日	(72) 発明者	原田 敦 山口県新南陽市政所4丁目6番2-322号
		(72) 発明者	稲垣 欣哉 山口県新南陽市政所4丁目6番6-204号

(54) 【発明の名称】 樹脂用ガス低減剤及びそれを含む樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 樹脂を加熱又は燃焼させた際に発生するガスを効果的に低減される樹脂用ガス低減剤及びそれよりなる発生ガス量の少ない熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

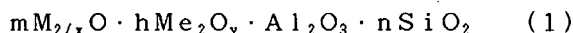
【解決手段】 化学組成が下式(1)により示され、か



つ、水銀圧入法により測定される細孔径0.06μm以上100μm以下の細孔の細孔容積のうち、細孔径0.1μm以上10μm以下の細孔の細孔容積の割合が60%以上であり、X線的に非晶質であることを特徴とする樹脂用ガス低減剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】化学組成が下式(1)により示され、かつ、水銀圧入法により測定される細孔径0.06 μ m以上100 μ m以下の細孔の細孔容積のうち、細孔径0.



(式中のx, yはそれぞれ元素M及びMeの価数を示し、Mは、1Aおよび2A族の元素を示し、Meは3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B族の元素を示し、m, hについては、 $m \times x + h \times y$ が、0.01~5.00の数値を満足し、nは0.25~20.00の数値を示す。)

【請求項2】熱可塑性樹脂100重量部に対して、請求項1に記載の樹脂用ガス低減剤を0.1重量部以上100重量部以下含むことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】請求項2に記載の熱可塑性樹脂が塩素含有樹脂であることを特徴とする塩素含有樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

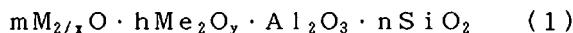
【発明の属する技術分野】本発明は、非常に多くの分野で使用されている熱可塑性樹脂より発生する有害ガス(塩化水素ガス、一酸化炭素ガス等)の発生量を抑制する樹脂用ガス低減剤及びそれを配合した樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の日常生活に於ては、多くの分野にプラスチック類が使用されている。そのような一般的にプラスチック類は有機物であるために燃えやすく、また、燃焼の際に有害なガスを発生させることが知られている。特に、塩素含有樹脂は燃焼時に有毒な一酸化炭素ガスを発生するとともに、塩素の一部は熱分解、燃焼して有機塩素化物となり飛散するが、殆どの塩素は、塩素化水素として大気へ放出される。放出された塩化水素は、燃焼装置を腐食させるばかりではなく、大気へ放出されれば酸性雨の原因となり、大気環境の破壊に著しい影響をおよぼしている。

【0003】また、火災の現場では、建築材料や家具等に使用された塩素含有樹脂の加熱、燃焼により、発生した塩化水素ガスが目や呼吸器を刺激し、消火活動や避難に影響をおよぼし、生命や健康を脅かしている。

【0004】さらに、電子部品や配線の被覆に使用され



(式中のx, yはそれぞれ元素M及びMeの価数を示し、Mは、1Aおよび2A族の元素を示し、Meは3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B族の元素を示し、m, hについては、 $m \times x + h \times y$ が、0.01~5.00の数値を満足し、nは0.25~20.00の数値を示す。)

本発明の樹脂用ガス低減剤は、上記(1)式で示される化学組成であり、かつ、水銀圧入法により測定される細

孔径0.06 μ m以上100 μ m以下の細孔の細孔容積の割合が60%以上であり、X線的に非晶質であることを特徴とする樹脂用ガス低減剤。

た場合、部品の加熱や軽微な火災に於ても発生した塩化水素の影響で、高価な電子製品全体に影響をおよぼす可能性についても示唆されている。

【0005】このような塩素含有樹脂組成物は塩素に対する不安にも拘らず、その利便性と低コストの為に広く日常生活の中で利用されており、すでに他のプラスチックでの代替は困難となっている。そこでこれまでは、使用する樹脂組成物に炭酸カルシウム等の受酸効果の有る無機塩を添加して樹脂成分を希釈かつ発生した酸を中和することで相対的な塩化水素ガスの発生量を抑止するに過ぎなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記に示した方法では大量の無機塩を添加することにより樹脂組成物の例えば加工性、強度、柔軟性等に代表される物性が損われ、その使用に於て新たに深刻な問題を発生させていた。

【0007】そこで、本発明は、樹脂物性を損なわない程度のわずかな添加量で、加熱や燃焼の際に発生するガスを低減される樹脂用ガス低減剤及びそれよりなる樹脂組成物に関するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、特定の細孔構造を有すし、X線的に非晶質であるアルミノシリケートがガスの発生量を著しく低減させることを見だし本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち、本発明は、化学組成が下式(1)により示され、かつ、水銀圧入法により測定される細孔径0.06 μ m以上100 μ m以下の細孔の細孔容積のうち、細孔径0.1 μ m以上10 μ m以下の細孔の細孔容積の割合が60%以上であり、X線的に非晶質であることを特徴とする樹脂用ガス低減剤及びそれを熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1重量部以上100重量部以下含む熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0010】

孔径0.06 μ m以上100 μ m以下の細孔の細孔容積のうち、細孔径0.1 μ m以上10 μ m以下の細孔の細孔容積の割合が60%以上であり、X線的に非晶質であるアルミノシリケートである。上記(1)式で示される化学組成の範囲を越えるものについては、経済的なプロセスで調製することが困難であるうえに、良好な効果を得ることが困難であり好ましくない。また、水銀圧入法により測定される細孔径0.06 μ m以上100 μ m以

下の細孔の細孔容積のうち、細孔径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔容積の割合が60%未満であると、アルミノシリケートの凝集性が高まり、樹脂への分散性が低下したり、樹脂との接触面積が低下し樹脂への親和性が低下し十分な効果が得られない場合があり好ましくない。

【0011】本発明の樹脂用ガス低減剤の製造方法としては、本発明の樹脂用ガス低減剤を得ることが可能であればいかなる製造方法を用いることも可能である。例えば原料としては、アルミン酸アルカリ金属塩水溶液及びケイ酸アルカリ金属塩水溶液である。また必要に応じて水酸化アルカリ金属塩水溶液で前記両溶液を希釈して用いてもよい。

【0012】また、前記両水溶液は市販のアルミン酸アルカリ金属塩水溶液、ケイ酸アルカリ金属塩水溶液を用いても良いし、水酸化アルミニウムなどのアルカリ源やケイ酸などのシリカ源をそれぞれに水酸化アルカリ金属塩水溶液と共に加熱処理などをほどこして両溶液を調製しても良い。使用されるアルカリ金属塩は、通常、工業的にはナトリウム塩が用いられるがナトリウム塩にとくに限定されるものではない。これらのアルミニウム原料およびシリカ原料となる溶液の濃度は、混合して生成する非晶質アルミノシリケートの収率を100%としたときのスラリー濃度が30重量%以下であることが好ましい。また、両成分の混合の比率は、 Si/Al 比が上記(1)式で示される化学組成に成るように混合することが好ましい。反応温度についてはは高すぎないことが好ましく、細孔構造を制御するために 50°C 以下、特に好ましいのは室温付近の温度で合成することが望ましい。また、回分式で混合を行う場合は、細孔のコントロールをおこなうために、8分以下の時間で Si/Al の原子比が1.0程度になるように混合を行うことが好ましい。原料の混合によって得られた非晶質アルミノシリケートのスラリーは、なるべくすばやく濾過などの方法で母液と非晶質アルミノシリケートを濾別し、さらに適当な条件で洗浄することによってさらに付着した母液成分が除去される。洗浄も十分に行うことが必要である。この様にして得られた濾過ケーキは、通常の方法で乾燥される。

【0013】乾燥方法としては、例えばケーキのまま静置乾燥することも可能であり、また、濾過ケーキに攪拌動力を加え、場合によって必要最少量の水分を加えてスラリー化し、噴霧乾燥することも可能である。

【0014】熱可塑性樹脂に配合した際に、水分の発生による発泡等が問題となる場合には予め加熱処理をして水分を可能な限り低下させることも可能であり、その方法としては、例えば配合し混練する温度より若干高い温度で、1時間程度加熱し、密閉容器中で冷却することで実施可能である。熱処理の温度としては、具体的には 250°C ～ 400°C の温度を例示することが出来る。

【0015】本発明の樹脂用ガス低減剤は、適度な吸水性($50\sim 200\text{cc}/100\text{g}$)を有しているため、液状のアミン類などの受酸効果又は難燃効果有しているにもかかわらず、液状であるためにその使用が制限されている化合物を、たとえば本発明の樹脂用ガス低減剤100重量部に対して、1～150重量部程度吸収担持して使用することも可能である。このようなアミン類としては、例えばエチレンジアミン、エチレントリアミン、エチレンテトラミン等を挙げることが出来る。

【0016】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、本発明の樹脂用ガス低減剤を0.1重量部以上100重量部以下含む熱可塑性樹脂組成物である。本発明の樹脂用ガス低減剤の含有量が0.1重量部未満である場合、ガス低減化効果が十分でなく好ましくない。また、100重量部を越える場合、樹脂組成物の物性が低下することから好ましくない。

【0017】本発明を構成する熱可塑性樹脂としては、一般的に熱可塑性樹脂として知られているものであればいかなるものでもよく、例えば高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン等の塩素含有樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリマー等のポリエステル；4,6-ナイロン、6-ナイロン、6,6-ナイロン等のポリアミド；SBS等の熱可塑性エラストマー；ポリスチレン、ポリカーボネイト、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等を挙げることができる。また、これら熱可塑性樹脂は2種以上を併用して用いても良い。そして、本発明の樹脂用ガス低減剤は、一酸化炭素、二酸化炭素、塩化水素の発生量の低減化に効果的であることから、熱可塑性樹脂としてはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン等の塩素含有樹脂であることが特に好ましい。

【0018】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の効果を逸脱しない限りにおいて、これら樹脂に通常用いられる可塑剤、安定剤、酸化防止剤、充填剤、難燃剤等の添加剤を含んでも良い。また、これら添加剤の添加量はこれらの樹脂に通常用いられる程度の量でよい。

【0019】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、通常の熱可塑性樹脂組成物を調整する際に用いられる一般的な装置により調整される。このような装置としては、ブレンダー、ローラー、ミキサー、単軸押出し機、二軸押出し機等を挙げることができる。

【0020】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、押出し成形、カレンダー成形、射出成形、ブロー成形等の一般的な成形加工法により各種成形品に成形し、様々な分野で

有効に利用することが出来る。

【0021】

【実施例】以下に、実施例により本発明をさらに詳述するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0022】実施例及び比較例に於ける評価の各測定方法は以下の通りである。

【0023】発生ガスの測定方法～

プラスチック燃焼ガスの試験方法(JIS K 7217)に準拠し、空気気流中、750℃の温度雰囲気中で、火花により着火した後、10分間放置し、その間に発生した燃焼ガスから水溶性ガス捕集法によって塩化水素ガスを、また、ガス捕集用袋法によって二酸化炭素及び一酸化炭素ガスを捕集した。そして、塩化水素ガスはイオンクロマト法によって、二酸化炭素及び一酸化炭素ガスはガスクロマトグラフ法によって定量した。

【0024】実施例1(樹脂用ガス低減剤(非晶質アルミノシリケート)の調製例)

内容積20リットルの反応容器に、水11.3リットルを投入し、30℃の温度に保ちながら、同容器にアルミン酸ナトリウム水溶液($\text{Na}_2\text{O}=19.3$ 重量%, $\text{Al}_2\text{O}_3=21.9$ 重量%)を同じく30℃に保って263gを投入し、激しく攪拌した。さらに、同溶液にケイ酸ナトリウム水溶液($\text{Na}_2\text{O}=4.0$ 重量%, $\text{SiO}_2=12.7$ 重量%)3739gを30℃に保ち、約500g/分の速度で激しく攪拌しながら投入した。投入に要した時間は約7.5分であった。投入終了時点から、60分間攪拌を継続した。その後直ちに得られたスラリーを濾過し、母液を除去した後スラリーの2倍量のイオン交換水を用いて濾過器上で洗浄した。得られたケーキをスラリー化し、噴霧乾燥した。

【0025】得られた非晶質アルミノシリケートは、X線的には非晶質であり、化学組成は、 $1.1\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$ であった。また、水銀圧入法によって測定した0.06μm以上100μm以下の細孔の細孔容積のうち、直径0.1μm以上10μm以下の細孔の細孔容積の割合は72%であった。

【0026】実施例2

実施例1により調製した非晶質アルミノシリケート1重量部、ポリ塩化ビニル(東ソー株式会社製、商品名リュロンTH-1300)100重量部、可塑剤としてジオクチルフタレート50重量部、カルシウム-亜鉛系複合安定化剤1重量部、エポキシ化大豆油1重量部を加え、スーパーミキサーにより混合を行った。次いで175℃でロール混練を行いポリ塩化ビニル組成物を得た。得られた組成物をプレスにて厚さ1mmのシートとした。このシートから0.1gの試験片を切取って発生ガス試験を行った。結果を表1に示す。

【0027】実施例3

実施例1により調製した非晶質アルミノシリケートをポリ塩化ビニル100重量部に対して10重量部使用した以外は、全て実施例1と同様の配合及び手法によりポリ塩化ビニルシートを作製した。このシートから重量が0.1gの試験片を切取って発生ガス試験を行った。結果を表1に示す。

【0028】比較例1

非晶質アルミノシリケートを使用しなかった以外は、全て実施例1と同様の配合及び手法でポリ塩化ビニルシートを作製した。このシートから重量が0.1gの試験片を切取って発生ガス試験を行った。結果を表1に示す。

【0029】比較例2

非晶質アルミノシリケートの代りに炭酸カルシウムをポリ塩化ビニル100重量部に対して1重量部使用した以外は、全て実施例1と同様の配合及び手法でポリ塩化ビニルシートを作製した。このシートから重量が0.1gの試験片を切取って発生ガス試験を行った。結果を表1に示す。

【0030】比較例3

非晶質アルミノシリケートの代りに炭酸カルシウムをポリ塩化ビニル100重量部に対して10重量部使用した以外は、全て実施例1と同様の配合及び手法でポリ塩化ビニルシートを作製した。このシートから重量が0.1gの試験片を切取って発生ガス試験に供した。結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

燃焼ガス測定結果

	CO発生量	CO ₂ 発生量	HCl発生量	備 考
比較例1	220	2400	240	
比較例2	190	2200	199	CaCO ₃
比較例3	195	2100	183	CaCO ₃
実施例2	170	1800	130	非晶質アルミノシリケート
実施例3	155	1700	105	非晶質アルミノシリケート

ガス発生量 mg/g

【0032】

【発明の効果】本発明により得られた樹脂用ガス低減剤は、樹脂の成形加工時等に発生するガス量を低減させる

のに効果的である。また、本発明により得られた熱可塑性樹脂組成物も発生ガス量の少ないものである。

【0033】